

(51)Int.Cl.⁶

A 6 1 K 7/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-34257

(22)出願日 平成7年(1995)1月31日

(71)出願人 000001959

株式会社資生堂

東京都中央区銀座7丁目5番5号

(72)発明者 大村 孝之

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株

式会社資生堂第一リサーチセンター内

(72)発明者 宮原 令二

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株

式会社資生堂第一リサーチセンター内

(72)発明者 村岡 志保

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株

式会社資生堂第一リサーチセンター内

(74)代理人 弁理士 館野 千恵子

(54)【発明の名称】 毛髪化粧料

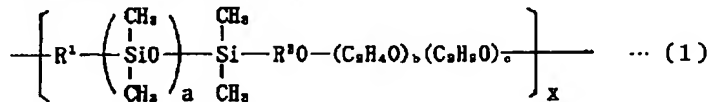
(57)【要約】

＊とができる毛髪化粧料を提供する。

【目的】 毛髪の枝毛部分を効率よく接着させ、修復させることができると共に、毛髪全体の感触をよくするこ＊

【構成】 (A)一般式(1)：

【化1】



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ炭素数2～4の2価の炭化水素基を示し、 a は1～1000の数を示し、 b 、 c はそれぞれ0～1000の数を示す。ただし、 $b = c = 0$ ではない。 x は1～100の数を示す。)で表

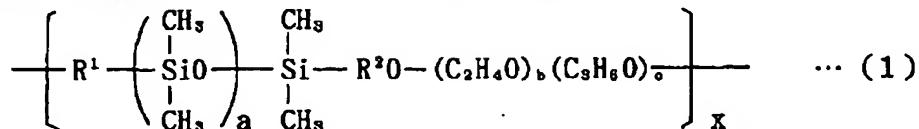
されるポリシロキサン-オキシアルキレン共重合体と、
(B) 分子量が20万～150万のアミノ変性またはアンモニウム変性高分子シリコーン含有させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の成分（A）および（B）を含有することを特徴とする毛髪化粧料。

*（A）一般式（1）で表されるポリシロキサン-オキシアルキレン共重合体の一種または二種以上。

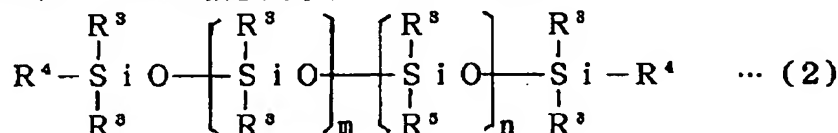
* 【化1】



（式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ炭素数2～4の2価の炭化水素基を示し、 a は1～1000の数を示し、 b 、 c はそれぞれ0～1000の数を示す。ただし、 $b = c = 0$ ではない。 x は1～1000の数を示す。）

※（B）一般式（2）で表される分子量が20万～150万のアミノ変性またはアンモニウム変性高分子シリコンの一種または二種以上。

※ 【化2】



〔式中、 R^1 はメチル基または一部がフェニル基を表し、 R^2 は R^1 と同一またはメチル基または水酸基を表す。 R^3 は式 R^3Z （ R^3 は3から6の炭素原子を有する2価のアルキレン基を表し、 Z は $-\text{NR}'_1$ 、 $-\text{N}^+\text{R}'_1$ 、 A^- 、 $-\text{NR}'_1(\text{CH}_2)_2$ 、 NR'_1 、 $-\text{NR}'_1(\text{CH}_2)_2$ 、 $\text{N}^+\text{R}'_1$ 、 A^- および $-\text{NR}'_1(\text{CH}_2)_2$ 、 $\text{N}(\text{R}')\text{C}=\text{O}$ （ R^3 ）（ R' は水素または1から4の炭素原子を有するアルキル基を表し、 R^3 は1から4の炭素原子を有するアルキル基を表し、 A は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、 a は2から6の整数である。）からなる群から選ばれる1価の基を表す。〕で表されるアミノ基またはアンモニウム基を有する置換基を表し、 m および n はそれぞれ正の整数で、 $m+n$ は3、000～20、000の整数を表し、 n/m は1/500～1/10、000である。〕

【請求項2】 成分（A）を0.1～50.0重量%と、成分（B）を0.1～50.0重量%含有する請求項1記載の毛髪化粧料。

【請求項3】 成分（A）を0.5～30.0重量%と、成分（B）を2.0～30.0重量%含有する請求項2記載の毛髪化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は毛髪化粧料に関し、更に詳細には、毛髪の枝毛部分を接着させ、修復させることができる毛髪化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来、毛髪の枝毛部分をコートすることを目的として、毛髪化粧料にジメチルシリコンガム、ポリビニルピロリドン系ポリマー、アクリル酸系ポリマー、多糖類、ポリ

ペプチド等が配合されている。また最近では、ポリシロキサン-オキシアルキレン共重合体の一種と、シリコン誘導体とを併用した毛髪化粧料が、感触が良好で、枝毛部分の接着に優れているという報告がなされている（特開平6-157247号公報）。しかしながら、これらの方法では、感触は良好であるものの、枝毛部分の接着効果はいまだ不完全であった。また、他の高分子化合物を配合した場合には、接着効果はあるものの、一度はがれてしまうと、その効果は再現できないばかりでなく、きしみ、バサつき、ゴワつき等の感触面での問題が多く、しかも、フレーキング等、外観上の問題もあった。従って、これらの問題点を解決し、枝毛部分を効率良く接着することができると共に、毛髪に良好な感触を付与する毛髪化粧料が望まれていた。

【0003】

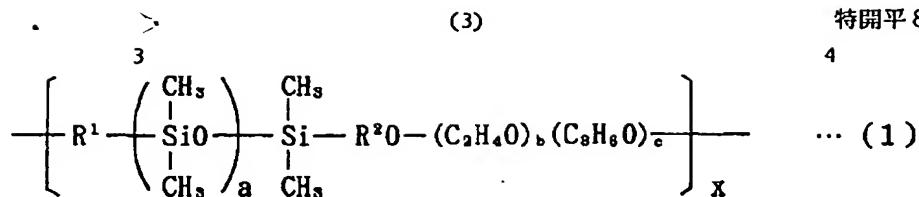
【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者らは鋭意研究を行った結果、特定のポリシロキサン-オキシアルキレン共重合体と、高分子量のアミノ変性またはアンモニウム変性高分子シリコンを組み合わせ用いれば、毛髪全体の感触を向上させ、しかも枝毛部分を効率よく接着させることのできる毛髪化粧料が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0004】すなわち、本発明は、次の成分（A）および（B）を含有することを特徴とする毛髪化粧料である。

【0005】（A）一般式（1）で表されるポリシロキサン-オキシアルキレン共重合体の一種または二種以上。

【0006】

【化3】

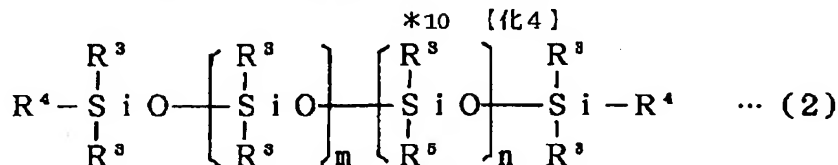


【0007】(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ炭素数2～4の2価の炭化水素基を示し、 a は1～1000の数を示し、 b 、 c はそれぞれ0～1000の数を示す。ただし、 $b=c=0$ ではない。 x は1～100の数を示す。)

*【0008】(B)一般式(2)で表される分子量が20万～150万のアミノ変性またはアンモニウム変性高分子シリコーンの一種または二種以上。

【0009】

【化4】



【0010】[式中、 R^1 はメチル基または一部がフェニル基を表し、 R^2 は R^1 と同一またはメチル基または水酸基を表す。 R^3 は式 R^6Z (R^6 は3から6の炭素原子を有する2価のアルキレン基を表し、 Z は $-NR^7$ 、 $-N^+R^7A^-$ 、 $-NR^7(CH_2)_a$ 、 NR^7 、 $-NR^7(CH_2)_a$ 、 $N^+R^7A^-$ および $-NR^7(CH_2)_aN(R^7)C=O(R^6)$ (R^7 は水素または1から4の炭素原子を有するアルキル基を表し、 R^6 は1から4の炭素原子を有するアルキル基を表し、 A は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、 a は2から6の整数である。)からなる群から選ばれる1価の基を表す。)で表されるアミノ基またはアンモニウム基を有する置換基を表し、 m および n はそれぞれ正の整数で、 $m+n$ は3,000～20,000の整数を表し、 n/m は1/500～1/10,000である。]

【0011】本発明で用いられる(A)成分のポリシロキサン-オキシアルキレン共重合体は、前記一般式

(1)で表されるものであり、これらのうち、特に、式中、 a および $b+c$ がそれぞれ10～500、 x が1～50のものが好ましい。

【0012】これら(A)成分は、全組成中に0.1～50.0重量%、特に0.5～30.0重量%配合するのが好ましい。0.1重量%未満では十分な効果が得られず、50.0重量%を超えると使用感に劣り、安定性も悪くなるので好ましくない。

【0013】本発明のポリシロキサン-オキシアルキレン共重合体は、反応性末端基を有するポリオキシアルキレン化合物と、このポリオキシアルキレン化合物の反応性末端基と反応する末端基を有するジヒドロカルビルシロキサン液体とを反応せしめることによって製造することができる。本発明のポリシロキサン-オキシアルキレン共重合体としては、例えば、日本ユニカー株式会社製の商品名Silwet F-178シリーズとして市販されているものが挙げられる。

【0014】本発明で用いられる(B)成分の上記一般

式(2)で表される分子量が20万～150万のアミノ変性またはアンモニウム変性高分子シリコーンは、 $m+n$ が3,000～20,000であり、好ましくは、4,000～10,000である。3,000未満だと油状で、毛髪損傷防止効果が不十分であり、20,000を超えるとシリコーン油等の他の原料に溶解しにくくなり、化粧料あるいは洗浄剤に配合することが難しい。すなわち特開昭58-210005号公報によると $m+n$ が1から2,000のアミノ基およびアンモニウム基を有するシリコーンを毛髪化粧料に配合することは既に知られている。しかしながら、これらのシリコーンは油状のものであり、毛髪損傷防止効果は不十分のものである。また本発明のアミノ変性またはアンモニウム変性高分子シリコーンの分子量は、20万～150万である。20万未満では、ゴム状でなくなり、べたつきを生じ、150万を超えると、液状シリコーンオイル、イソパラフィン等の溶剤に対しての溶解性が悪くなる。

【0015】また、一般式(2)で表されるアミノ変性またはアンモニウム変性高分子シリコーンの n/m は1/500～1/10,000であり、より好ましくは1/500～1/2,000である。1/500を超えるとシリコーン中のアミノ基またはアンモニウム基の含有率が高くなり、製造時に架橋反応等が起きたり、また原料臭の点からも好ましくない。1/10,000未満では、毛髪に対する相互作用が不十分となり、毛髪損傷防止効果の持続性が悪くなる。

【0016】成分(B)のアミノ変性またはアンモニウム変性高分子シリコーンは、一般のアミノ変性またはアンモニウム変性シリコーンと同じ製造法で作ることができる。例えばアミノプロピルメチルジエトキシシランと環状ジメチルポリシロキサンとヘキサメチルジシロキサンとをアルカリ触媒下に重縮合反応させることによって作ることができる。本発明で使用するアミノ変性またはアンモニウム変性高分子シリコーンは軟質ゴム状であり、多量に用いたり長い間連用しても頭髪、頭皮のべ

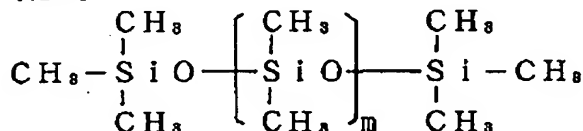
タツキがなく、優れた光沢を与え、滑らかな感触を付与し、毛髪の損傷を防止することができる極めて優秀な毛髪化粧料とすることができる。

【0017】本発明におけるアミノ変性またはアンモニウム変性高分子シリコンの配合量は、毛髪化粧料全量中の0.1～50.0重量%、好ましくは2.0～30.0重量%である。0.1重量%未満では十分な効果が得られず、50.0重量%を超えると溶解しにくくなる。特に、この化粧料をリンス効果剤として用いる時は、毛髪用化粧料総重量当たり0.1～10.0重量%、好ましくは0.2～8.0重量%である。0.1重量%未満では十分な効果が得られず、逆に10.0重量%を超えるとアミノ変性またはアンモニウム変性高分子シリコンの溶解性が悪くなり好ましくない。

【0018】本発明のアミノ変性またはアンモニウム変性高分子シリコンを組成物中に配合する場合、液状の油に溶解して配合することが好ましい。もちろん、毛髪用組成物中に別々に配合して系中で溶解させてもよい。液状油としては、鎖状シリコンや環状シリコンまたはイソパラフィン系炭化水素等を挙げることができる。上記鎖状シリコンは次の一般式で示すことができる。

【0019】

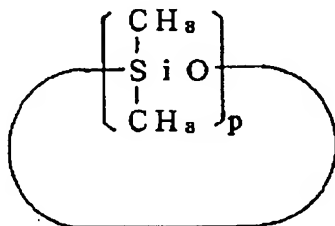
【化5】



【0020】(式中、mは0～650の整数を表す。)このような鎖状シリコン油としては、例えば、ジメチルポリシロキサン(粘度0.65～5cSt/25℃)等が挙げられる。また、環状シリコンは次の一般式で示される。

【0021】

【化6】



【0022】(式中、pは3～7の整数を表す。)

【0023】これらの化合物の具体例としては、次の一般名で称されている、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンおよびテトラデカメチルシクロヘキサシロキサン等が挙げられる。

【0024】イソパラフィン系炭化水素としては、常圧における沸点が60～260℃の範囲にあるイソパラフィン系炭化水素を挙げることができ、例えば、エクソン

社製のアイソパーA(登録商標)、同C、同D、同E、同G、同H、同K、同L、同M、シェル社のシェルゾール71(登録商標)、フィリップ社のソルトール100(登録商標)あるいは同130、同220等を挙げることができる。

【0025】上記低沸点油は、任意の一種または二種以上を用いることができ、合計の配合量がアミノ変性またはアンモニウム変性高分子シリコンに対して1～50倍(重量)が好ましく、毛髪化粧料組成物全量中の10～80重量%となるように選ぶことが好ましい。また洗淨剤として用いる時には20重量%以内が好ましい。

【0026】本発明の毛髪化粧料には上記の必須構成成分の他に、目的に応じて本発明の効果を損なわない量的、質的範囲内で、さらに流動パラフィン、スクワラン、ラノリン誘導体、高級アルコール、各種エステル油、アボガド油、バーム油、牛脂、ホホバ油、シリコン油、ポリアルキレングリコールポリエーテルおよびそのカルボン酸オリゴエステル化合物、テルペン系炭化水素油などの油分、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、ポリエチレングリコール等の水溶性多価アルコール、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、ピロリドンカルボン酸塩等の保湿剤、紫外線吸収剤、紫外線散乱剤、アクリル系樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルピロリドン等の樹脂類、大豆蛋白、ゼラチン、コラーゲン、絹フィブロイン、エラスチン等の蛋白または蛋白分解物、エチルパラベン、ブチルパラベン等の防腐剤、各種アミノ酸、ビオチン、パントテン酸誘導体等の賦活剤、γ-オリザノール、デキストラン硫酸ナトリウム、ビタミンE誘導体、ニコチン酸誘導体等の血行促進剤、硫黄、チアントール等の抗脂漏剤、エタノール、イソプロパノール、テトラクロロジフルオロエタン等の希釈剤、カルボキシビニルポリマー等の増粘剤、薬剤、香料、色剤等を必要に応じて適宜配合してもよい。

【0027】本発明の剤型は任意であり、可溶化系、乳化系、粉末分散系、油-水の2層系、油-水-粉末の3層系等いずれでも構わない。乳化系の場合は、アミノ変性またはアンモニウム変性高分子シリコンを含む油相を乳化剤、例えばノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤またはそれらの混合物で乳化して用いる。またその乳化する際、乳化剤を水溶性多価アルコールに溶解し、アミノ変性またはアンモニウム変性高分子シリコンを含んだ油分を添加し乳化して乳化組成物を作り、その組成物を水で希釈して乳化物を作ることできる。

【0028】その場合に用いられる乳化剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンコレステリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリル脂肪酸エステ

ル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリエーテル変性シリコン等のノニオン活性剤、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化セチルピリジニウム等のカチオン活性剤、セチル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ヤシ油脂肪酸カリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム等のアニオン活性剤が挙げられる。また、水溶性多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、グルコース、マルトース、マルチトール、蔗糖、フラクトース、キシリトール、ソルビトール、マルトトリオース、スレイトール、エリスリトール、澱粉、分解糖還元アルコール、ヒアルロン酸などであり、これらの一種または二種以上が用いられる。

【0029】本発明の毛髪化粧料は、毛髪全体の感触を向上させることができ、しかも枝毛部分を効率よく接着させ、修復させることができるものである。

【0030】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を更に説明する*

*が、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。配合量は全て重量%である。

【0031】実施例1~5、比較例1~5

表1および表2に示す組成の毛髪化粧料を常法により製造し、その枝毛接着効果および感触について評価した。結果を表1および表2に示す。

【0032】(評価方法)日本人女性枝毛毛髪30cm/5gを束にし、シャンプーした後、組成物を毛髪に約5g直接塗布した後かるくすすぐ。その後、ブラシ付ドライヤーで乾燥するまでブラッシングを行った。

【0033】接着効果：ブラシを10回通した後の剥離程度より評価を行った。

◎：接着していて全くはがれない。

○：接着していてはがれない。

□：接着しているが、わずかにはがれる。

△：接着しているが、ほとんどはがれる。

×：接着していない。

【0034】感触：

◎：総合的に非常に良い感触である。

○：総合的に良い感触である。

△：総合的にあまり良くない感触である。

×：総合的に非常に悪い感触である。

【0035】

【表1】

成分(重量%)	実施例				
	1	2	3	4	5
*ポリオキシエチレン共重合体 ¹	6	16	36	11	21
*ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(EO=60)	2	3	4	3	4
アンモニウム変性シリコン ²	4	6	6	2	—
アミノ変性シリコン ³	—	—	—	3	6
アミノ変性シリコン ⁴	—	—	—	—	—
(商品名：トレスリコンSM8702C)					
アクリル樹脂7%アルコール液(50%)	—	—	—	—	—
ポリビニルピロリドン/ 酢酸ビニル共重合体	—	—	—	—	—
*ポリビニルピロリドン/ メタクリレート共重合体	—	—	—	—	—
エタノール	—	—	—	—	—
イオン交換水	残部	残部	残部	残部	残部
枝毛接着効果	○	○	○	◎	◎
感触	◎	◎	◎	◎	◎

【0036】

※ ※【表2】

比較例

成分(重量%)	1	2	3	4	5
ポリシロキサン-オキシアルキレン共重合体 ^{*1}	6	-	-	-	5
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(EO=60)	2	3	2	3	3
アンモニウム変性シリコーン ^{*2}	-	-	-	-	-
アミノ変性シリコーン ^{*3}	-	-	-	-	-
アミノ変性シリコーン ^{*4}	-	-	-	-	10
(商品名: トーシリコーンSM8702C)					
アクリル樹脂7%カノール7%ミン液(50%)	-	-	22	-	-
ポリビニルピロリドン/ 酢酸ビニル共重合体	-	12	-	-	-
ポリビニルピロリドン/ジメチルアミノエチル マクリレート共重合体	-	-	-	22	-
エタノール	-	-	42	82	50
イオン交換水	残部	残部	残部	残部	残部
枝毛接着効果	△	△	×	□	△
感触	△	◎	×	×	△

【0037】*1:一般式(1)中、R¹およびR²は-CH₂CH(CH₃)CH₂-、a=50、b=40、c=40、x=10

【0038】*2:一般式(2)中、R³はメチル基、R⁴は水酸基、R⁵は-(CH₂)₃N⁺(CH₃)₃Cl⁻、m=18000、n=2、分子量:130万

【0039】*3:一般式(2)中、R³およびR⁴はメチル基、R⁵は-(CH₂)₃N(CH₃)₂、m=5000、n=5、分子量:37万

*【0040】*4:分子量:8000

【0041】実施例6 シャンプー

下記組成のシャンプーを常法に従って製造した。得られたシャンプーを用いて洗髪し、実施例1と同様の条件下でドライヤーを用いてブローしたところ、枝毛接着効果および感触に優れたものであった。

【0042】

*

(配合処方)

(1) N-ラウロイル-N'-カルボキシメチル-N'-
(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミンTEA塩 11.0 重量%

(2) ポリオキシエチレン(5)ラウリル
スルホコハク酸ジナトリウム 6.0

(3) ラウリン酸ジエタノールアミド 3.0

(4) N-(2-ドデシル)ヘキサデシル-
N, N, N-トリメチルアンモニウムクロリド 2.0

(5) ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン 2.0

(6) ポリシロキサン-オキシアルキレン共重合体 2.0

(一般式(1)中、R¹およびR²は-CH₂CH₂CH₂-、a=10、b=30、c=30、x=10
の化合物)

(7) アミノ変性高分子シリコーン 2.0

(一般式(2)中、R³およびR⁴はメチル基、R⁵は-(CH₂)₃N(CH₃)(CH₂)₂N(CH₃)₂、m=10000、n=5、分子量:74万)

(8) 香料 0.3

(9) イオン交換水 残部

【0043】実施例7 ヘアクリーム

※ろ、枝毛接着効果および感触に優れたものであった。

下記組成のヘアクリームを常法に従って製造した。得られたヘアクリームを実施例1と同様にして使用したとこ※

【0044】

(配合処方)

(1) ポリシロキサン-オキシアルキレン共重合体 25.0 重量%

11

12

(一般式(1)中、 R^1 および R^2 は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $a=60$ 、 $b=80$ 、 $c=10$ 、 $x=10$ の化合物)

(2) アミノ変性高分子シリコーン 6.0

(一般式(2)中、 R^1 はメチル基、 R^2 は水酸基、 R^3 は $-(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ 、 $m=18000$ 、 $n=2$ 、分子量：130万)

(3) グリセリン 3.0

(4) ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(120EO) 3.0

(5) N-メタクリロイルエチルN,N-ジメチルアンモニウム
 α -メチルカルボキシベタインメタクリル酸ステアリル共重合体 3.0

(6) エタノール 10.0

(7) ポリビニルアルコール 1.0

(8) 香料 適量

(9) イオン交換水 残部

【0045】実施例8 トリートメントフォーム *様にして使用したところ、枝毛接着効果および感触に優
下記組成のトリートメントフォームを常法に従って製造 れたものであった。
した。得られたトリートメントフォームを実施例1と同* 【0046】

(配合処方)

(1) ポリシロキサン-オキシアルキレン共重合体 4.0 重量%

(一般式(1)中、 R^1 および R^2 は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $a=60$ 、 $b=0$ 、 $c=80$ 、 $x=80$ の化合物)

(2) ミリスチン酸オクチルドデシル 2.0

(3) ジブロピレングリコール 2.0

(4) ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド 1.0

(5) アミノ変性高分子シリコーン 4.0

(一般式(2)中、 R^1 の10%がフェニル基で残りはメチル基、 R^2 はメチル基、 R^3 は $-(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ 、 $m=10000$ 、 $n=2$ 、分子量：74万)

(6) グリセリン 4.0

(7) 流動パラフィン 5.0

(8) モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン 1.0

(9) エタノール 10.0

(10) メチルパラベン 0.1

(11) 香料 0.2

(12) 噴射剤(LPG) 10.0

(13) イオン交換水 残部

【0047】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の毛髪化粧料は、毛髪の枝毛部分を効率よく接着させ、修復させる

ことができると共に、毛髪全体の感触をよくすることができるものである。